



いぶし瓦炭素膜界面の Fe 元素の及ぼす影響について

村井 崇章、加藤 裕和、村瀬 晴紀、福岡 修、中尾 俊章
あいち産業科学技術総合センター

キーワード：いぶし瓦，炭素膜，界面，Fe

1. 背景と研究目的

西三河地区において生産される三州瓦のうち、いぶし瓦は、一部の製品について経年または窯出し直後に色味が変化するという技術的課題がある。平成30年度、三河窯業試験場にて企業から提供を受けた色味変化が起きたサンプルを XPS、XRD を用いて調査した結果、炭素膜の破壊・剥離が確認された。また、炭素膜界面では安定な Fe_3O_4 ができていると言われてきたが、いぶし瓦に含まれるこの2%程度の Fe 成分は結晶性が低いため XRD では検出されておらず、詳細な化学状態をこれまで調査できていない。炭素膜の強化のために燻化条件を還元がより強い方向にすると、錆などの問題が発生する可能性があるため Fe の化学状態を評価する方法が必要である。本研究ではいぶし瓦の Fe の状態をシンクロトロン光により分析評価することでいぶし瓦製造の燻化条件の最適化への指標を得ることを目指す。

2. 実験内容

色味変化(青色、茶色)が起きたいぶし瓦について Fe K-edge の XAFS 測定を行い、炭素膜表面の化学状態を評価した。試料は、色味変化の発生した瓦部位を表面から 10 mm 角に切り出し、測定を行っている。また、膜表面とバルクの状態の違いを確認するため、転換電子収量法(CEY)・蛍光収量法(PFY)同時測定用セルに試料を設置し測定を行った。測定は試料を水平方向から 10 度傾けた状態で、X 線を照射した。セルには He ガスを充填させた後、セルの電極に 500 V の電圧をかけた状態で XAFS 測定を開始した。

3. 結果および考察

測定したいぶし瓦について図1に PFY、図2に CEY による XAFS 測定の結果を示す。図1より、色味変化の種類（青色、茶色）によらず瓦の内部は全て 2 価の Fe 化合物であることがわかった。また、図2より、色味の種類による顕著な差は見られなかったが、色味変化が起きた場所は正常部と比較し 3 価に近い状態まで酸化されていることが確認された。

いぶし瓦の色味変化の有無について鉄の化学状態に注目し、PFY と CEY の比較を行うと、色味変化が生じた場所には、表面に酸化された Fe 化合物が偏在していることがわかった。一方で、色味変化の種類が異なっても、同じ傾向の結果が得られていることが分かった。こうした色味の発生要因を特定するために、今後 XAFS 測定を含めた様々な分析を併用することで、変色への対策のための解析を進めていく。

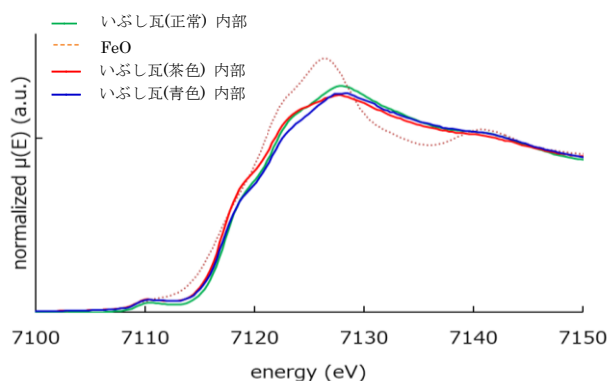


図1 いぶし瓦の XAFS 測定結果(PFY)

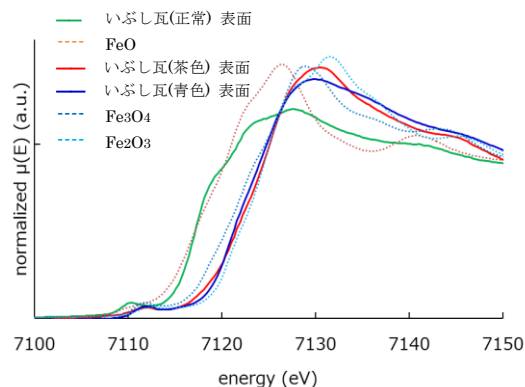


図2 いぶし瓦の XAFS 測定結果(CEY)